

学校编码: 10384
学 号: 20720080150007

分类号 密级
UDC

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

磁性透明导电纳米复合膜和磁性纳米粒子组装薄膜的
制备与研究

**Preparation and Investigation of the Magnetic
Transparent Conducting Nanocomposite Films and the
Nanoparticles Assembled Films**

王来森

指导教师姓名: 彭栋梁 教授
专 业 名 称: 材料物理与化学
论文提交日期: 2012 年 6 月
论文答辩日期: 2012 年 6 月
学位授予日期: 2012 年

答辩委员会主席:

评 阅 人:

Preparation and Investigation of the Magnetic Transparent Conducting Nanocomposite Films and the Nanoparticles Assembled Films



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Doctor Degree of
Philosophy

By

Wang Lai-Sen

Directed by Prof. **Peng Dong-Liang**

**Department of Materials Science and Engineering, College
of Materials, Xiamen University**

June, 2012

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	i
第一章 绪论	1
1.1 材料的发展趋势	1
1.2 纳米材料的制备方法	3
1.2.1 磁控溅射法.....	4
1.2.2 化学气相沉积法.....	5
1.2.3 电化学沉积法.....	6
1.2.4 化学液相法.....	7
1.2.5 溶胶-凝胶法.....	7
1.2.6 机械粉碎法.....	7
1.2.7 模板法.....	7
1.3 本文的选题依据和研究内容.....	8
1.3.1 磁性透明导电纳米复合膜的研究背景.....	8
1.3.2 磁性纳米粒子组装薄膜的研究背景.....	9
1.3.3 本文的主要研究内容.....	10
参考文献	13
第二章 实验材料仪器和测试分析方法	21
2.1 实验材料	21
2.2 制备测试仪器清单	22
2.3 样品的制备与测试分析方法.....	23
参考文献	28
第三章 AZO/Fe/AZO 磁性透明导电纳米复合膜的制备和表征	29
3.1 引言	29

3.2 AZO/Fe/AZO 磁性透明导电纳米复合膜的制备	30
3.3 Fe 磁性层厚度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合薄膜的影响	32
3.3.1 Fe 磁性层厚度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合薄膜结构的影响	32
3.3.2 Fe 磁性层厚度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合薄膜形貌的影响	34
3.3.3 Fe 磁性层厚度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合薄膜光学性质的影响	36
3.3.4 Fe 磁性层厚度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合薄膜电学性能的影响	37
3.3.5 Fe 磁性层厚度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合薄膜磁学性能的影响	38
3.4 退火温度对 AZO/Fe/AZO 磁性透明导电纳米复合膜的影响	39
3.4.1 退火温度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合薄膜结构的影响	39
3.4.2 退火温度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合膜光学性能的影响	41
3.4.3 退火温度对 AZO/Fe/AZO 纳米复合膜电学性能的影响	42
3.5 基片温度对 AZO/Fe/AZO 磁性透明导电纳米复合膜的影响	45
3.5.1 不同基片温度 AZO/Fe/AZO 纳米复合薄膜的制备	45
3.5.2 基片温度对 AZO/Fe/AZO 薄膜结构和形貌的影响	46
3.5.3 基片温度对 AZO/Fe/AZO 薄膜样品电阻率的影响	49
3.5.4 基片温度对 AZO/Fe/AZO 薄膜样品的光学性能的影响	50
3.5.5 基片温度对 AZO/Fe/AZO 薄膜样品的磁学性能的影响	53
3.6 本章小结	55
参考文献	56
第四章 AZO/FeCo/AZO 磁性透明导电纳米复合膜的制备与表征 ..	59
4.1 引言	59
4.2 样品的制备	59
4.3 基片温度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合膜物理性能的影响	61
4.3.1 基片温度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合薄膜的结构和形貌的影响	61
4.3.2 基片温度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合薄膜的电学性能的影响	65
4.3.3 基片温度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合薄膜的光学性能的影响	66
4.3.4 基片温度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合薄膜磁学性能的影响	69
4.4 FeCo 层厚度对 AZO/FeCo/AZO 磁性透明导电纳米复合膜的影响	70
4.4.1 FeCo 层厚度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合薄膜的结构和形貌的影响	

.....	71
4.4.2 FeCo 层厚度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合薄膜的电学性能的影响	73
4.4.3 FeCo 层厚度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合薄膜的光学性能的影响	74
4.4.3 FeCo 层厚度对 AZO/FeCo/AZO 纳米复合薄膜的磁学性能的影响	75
4.5 制备温度对 AZO 薄膜机械性能的影响	77
4.5.1 基片温度对 AZO 薄膜结构的影响	77
4.5.2 基片温度对 AZO 薄膜硬度和基底附着力影响	78
4.6 本章小结	80
参考文献	82
第五章 纳米粒子的物理气相法制备	84
5.1 引言	84
5.2 纳米粒子束流源制备纳米粒子的研究	88
5.2.1 实验仪器以及实验原理.....	88
5.2.2 差分抽气区的作用研究.....	90
5.2.3 制备参数对纳米粒子沉积速率的影响.....	92
5.2.4 电流大小对 Fe 纳米粒子形貌与结晶性的影响.....	94
5.3 Fe 纳米粒子的尺寸控制.....	97
5.3.1 Ar 气流量对纳米粒子形貌和粒径的影响.....	98
5.3.2 He 气流量对纳米粒子形貌和粒径的影响.....	101
5.3.3 Fe 纳米粒子的尺寸与气体流量的关系.....	103
5.4 本章小结	105
参考文献	107
第六章 磁性纳米粒子组装薄膜的电学和磁学性能研究	109
6.1 引言	109
6.2 粒径大小对 Fe 纳米粒子组装薄膜物理性能的影响	112
6.2.1 不同粒径大小的 Fe 纳米粒子及其组装薄膜的制备.....	112
6.2.2 纳米粒子的颗粒尺寸对薄膜电学性能的影响.....	115
6.2.3 纳米粒子的颗粒尺寸对薄膜磁学性能的影响.....	117
6.3 FeCo 纳米粒子组装薄膜高频磁学性能研究	118

6.3.1 不同尺寸的 FeCo 合金纳米粒子的制备	118
6.3.2 加速电压对纳米粒子组装薄膜磁学性能的影响.....	120
6.3.3 退火温度对纳米粒子组装薄膜磁学性能的影响.....	123
6.4 本章小结	125
参考文献	126
第七章 总结与展望	129
7.1 本文的主要结论.....	129
7.2 主要研究意义	130
7.3 研究展望	130
攻读博士期间发表的论文	132
专利.....	134
会议论文	135
研究生阶段获奖	136
获得的资助	136
致谢.....	137

Table of contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	i
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Development trend of the materials	1
1.2 Preparation methods of the nanomaterials	3
1.2.1 Magnetron sputtering	4
1.2.2 Chemical vapor deposition	5
1.2.3 Electrochemical deposition	6
1.2.4 Solution chemical reduction method	7
1.2.5 SolGel method	7
1.2.6 Mechanical crushing method	7
1.2.7 Template Method	8
1.3 Research significance and contents	8
1.3.1 Research background of the Magnetic transparent conductive nanocomposite films	8
1.3.2 Research background of the Magnetic nanoparticles assembled films ..	9
1.3.3 Main research contents	11
References	13
Chapter 2 Experimental instruments and methods	21
2.1 Experimental materials	21
2.2 List of preparation and characterization instruments	22
2.3 Methods of preparation and characterization of the samples	23
References	28
Chapter 3 Prepartation and characterization of the AZO/Fe/AZO	

magnetic transparent conducting nanocomposite films	29
3.1 Introduction.....	29
3.2 Preparation of the AZO/Fe/AZO magnetic transparent conducting nanocomposite films.....	30
3.3 Influence of Fe layer thickness on the properties of the AZO/Fe/AZO magnetic transparent conducting nanocomposite films.....	32
3.3.1 Influence of Fe layer thickness on the structure of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	32
3.3.2 Influence of Fe layer thickness on the morphology of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	34
3.3.3 Influence of Fe layer thickness on the optical properties of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	36
3.3.4 Influence of Fe layer thickness on the electrical properties of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	37
3.3.5 Influence of Fe layer thickness on the magnetic properties of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	38
3.4 Effect of annealing temperature on the properties of the AZO/Fe/AZO magnetic transparent conducting nanocomposite films.....	39
3.4.1 Effect of annealing temperature on the structure of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	39
3.4.2 Effect of annealing temperature on the optical properties of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	41
3.4.3 Effect of annealing temperature on the electrical properties of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	42
3.5 Effect of substrate temperature on the properties the AZO/Fe/AZO magnetic transparent conducting nanocompostie films.....	45
3.5.1 Preparation of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films at different substrate temperature	45
3.5.2 Effect of sbustrate temperature on the structure and morphology of the	

AZO/Fe/AZO nanocomposite films	46
3.5.3 Effect of substrate temperature on the electrical properties of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	49
3.5.4 Effect of substrate temperature on the optical properties of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	50
3.5.5 Effect of substrate temperature on the magnetic properties of the AZO/Fe/AZO nanocomposite films	53
3.6 Conclusion	55
References	56
Chapter 4 Preparation and characterization of the AZO/FeCo/AZO magnetic transparent conducting nanocomposite films.....	59
4.1 Introduction.....	59
4.2 Preparation of the samples.....	59
4.3 Effect of substrate temperature on the properties of the AZO/FeCo/AZO magnetic transparent conducting nanocomposite films.....	62
4.3.1 Effect of substrate temperature on the structure and morphology of the AZO/FeCo/AZO nanocomposite films.....	62
4.3.2 Effect of substrate temperature on the electrical properties of the AZO/FeCo/AZO nanocomposite films.....	66
4.3.3 Effect of substrate temperature on the optical properties of the AZO/FeCo/AZO nanocomposite films.....	67
4.3.4 Effect of substrate temperature on the magnetic properties of the AZO/FeCo/AZO nanocomposite films.....	69
4.4 Effect of FeCo layer thickness on the properties of the AZO/FeCo/AZO magnetic transparent conducting nanocomposite films.....	70
4.4.1 Effect of the FeCo layer thickness on the structure and morphology of the AZO/FeCo/AZO nanocomposite films	71
4.4.2 Effect of the FeCo layer thickness on the electrical properties of the AZO/FeCo/AZO nanocomposite films.....	73

4.4.3 Effect of the FeCo layer thickness on the optical properties of the AZO/FeCo/AZO nanocomposite films.....	74
4.4.3 Effect of the FeCo layer thickness on the magnetic properties of the AZO/FeCo/AZO nanocomposite films.....	75
4.5 Influence of the substrate temperature on the mechanical behavior of the AZO films	77
4.5.1 Effect of the substrate temperature on the structure of the AZO films.....	77
4.5.2 Influence of the substrate temperature on the hardness and adhesion of the AZO films	78
4.6 Conclusion	80
References	82
Chapter 5 Preparation of nanoparticles by physical vapor method	84
5.1 Intruduction.....	84
5.2 Research of the nanoparticles beam source.....	88
5.2.1 Experimental apparatus and experimental principle.....	88
5.2.2 Role of the differential-pumping-region.....	92
5.2.3 Relationship between the preparation parameters and the nanoparticles deposition rate.....	93
5.2.4 Effect of the power current on the morphology and crystallinity of the Fe nanoparticles	95
5.3 Control of the Fe nanoparticle size.....	98
5.3.1 Effect of Ar flow rate on the morphology and size of the particles	99
5.3.2 Effect of He flow rate on the morphology and size of the particles ...	102
5.3.3 Relationship between the particles size and inert gas flow rate.....	104
5.4 Conclusion	106
References	107
Chapter 6 Study of the electrical and magnetic properties of the magnetic nanoparticles assembled films	109

6.1 Intruduction.....	109
6.2 Effcet of particle size on the properties of the assembled films.....	112
6.2.1 Preparation of the Fe nanoparticles and their assembled films.....	112
6.2.2 Effect of paritcle size on the electrical properties of the films	115
6.2.3 Effect of paritcle size on the magnetic properties of the films	117
6.3 High-frequency magnetic properties of the FeCo nanoparticles assembled films	118
6.3.1 Preparation of different size FeCo alloy nanoparticles.....	119
6.3.2 Effect of accelerating voltage on the magnetic properties of the FeCo alloy nanoparticles assembled films	120
6.3.3 Effect of annealing temperature on the magnetic properties of the FeCo alloy nanoparticles assembled films	123
6.4 Conclusion	125
References	126
Chapter 7 Summary and prospects.....	129
7.1 Summary.....	129
7.2 Significance.....	130
7.3 Research prospects.....	130
Published papers	132
Patents.....	134
Published conference papers.....	135
Awards.....	136
Projects.....	136
Acknowledgements	137

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

本论文采用磁控溅射法制备了 AZO/M/AZO (M=Fe, FeCo) 磁性透明导电纳米复合膜, 研究了制备参数对样品结构、形貌、电学、光学和磁学特性的影响; 采用等离子体磁控溅射结合惰性气体冷凝的技术制备了尺寸均一、粒径可控、表面清洁的磁性金属和合金纳米粒子及纳米粒子组装薄膜, 研究了制备参数对纳米粒子的尺寸、形貌和磁学特性的影响, 并分析了惰性气体流量与纳米粒子粒径关系及其机理; 在此基础上进一步研究了在纳米粒子束流复合沉积系统样品架上施加加速电压对纳米粒子组装薄膜的结构、静态磁学特性和高频磁学性能的影响, 并通过随后的热处理获得了性能优良的适合在高频下应用的高密度 FeCo 合金纳米粒子组装薄膜。

本研究的主要研究内容及结果如下:

1、通过对纳米复合薄膜的制备参数、Fe 磁性层厚度和退火工艺条件的优化, 制备出了同时具有室温铁磁性、高可见光透过率、低电阻率的 AZO/Fe/AZO 磁性透明导电纳米复合膜。研究发现中间的 Fe 磁性薄层既能提供稳定的室温铁磁性又可以大幅降低体系的电阻率; 同时退火处理和基片加热可以增加样品的可见光透过率和进一步降低电阻率。对于 Fe 磁性层厚度为 5 nm、退火温度为 400 °C 的样品, 可见光透过率已经接近 80 %, 电阻率达到了 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。而对于 Fe 磁性层厚度为 4 nm、基片温度为 300 °C 条件下制备出的样品, 其电阻率低至 $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光透过率超过 80 %, 且具有稳定的室温铁磁性。

2、通过研究 FeCo (合金成分 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$) 层厚度和基片温度对 AZO/FeCo/AZO 磁性透明导电纳米复合膜的结构、形貌、电学、光学和磁学性能的影响发现, 基片温度和 FeCo 层厚度对样品的光学、磁学和电学性能有着显著的影响。基片温度对降低样品的电阻率和提高可见光透过率方面有着较大的效果, 但过高的基片温度会使 FeCo 磁性层的氧化程度过大, 从而降低 AZO/FeCo/AZO 薄膜的饱和磁化强度。当基片温度为 300 °C、FeCo 层厚度为 2 nm 时, 样品显示出较大矫顽力 (2300 Oe), 同时可见光透过率超过了 85 %, 电阻率达到了 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 已经基本达到了透明导电膜对样品主要性能参数的要求。并且对 AZO 薄膜力学性

能的测试结果表明，本磁控溅射法制备的 AZO 复合薄膜硬度都超过了 4.0 GPa，样品与玻璃基片的基底附着力最高达到了 32 mN，显示出良好的力学性能。

3、使用自行研制的纳米粒子束流复合沉积系统制备了磁性金属纳米粒子，通过优化制备参数最终制备出了粒径均一、尺寸可控、表面清洁的 Fe 磁性纳米粒子。通过对不同条件下制备的 Fe 纳米粒子的结构、形貌、尺寸以及尺寸分布的研究发现：导入的惰性气体流量对获得的纳米粒子粒径大小和尺寸分布有很大的影响，随着 Ar 气流量的增大 Fe 纳米粒子的粒径增大，而随着 He 气流量的增大 Fe 纳米粒子的粒径减小；通过对实验数据的拟合得出了纳米粒子的粒径与 Ar 气和 He 气流量之间的定量关系式，这为后续不同物质纳米粒子复合薄膜材料的研究提供了重要的实验基础和理论依据。

4、研究了 Fe 纳米粒子组装薄膜的电学和磁学性能与粒径大小的关系，并通过在纳米粒子复合沉积系统的样品架上施加加速电压的方式制备了具有较高堆积密度的 FeCo（合金成分 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ ）纳米粒子组装薄膜。通过研究加速电压和退火温度对样品的堆积分数、静态磁学性能和高频磁学特性的影响发现：加速电压可以极大地提高 FeCo 纳米粒子的堆积密度，当加速电压 $V_a = -20 \text{ kV}$ 时，纳米粒子的堆积密度达到了 81 %，超过了刚性球模型中 fcc 和 hcp 结构的堆积分数（74 %）；退火处理可以明显消除因高加速电压下导致的薄膜内应力，改善样品的软磁特性和高频特性，但是为了同时具有高的高频磁导率和好的高频磁学特性，退火温度不能超过 200 °C。

关键词：透明导电膜；磁性纳米粒子；磁控溅射；电磁特性

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库